



1624

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of)

WATZENBERG et al.)

Art Unit: 1624

Serial No. 09/771,651)

Examiner: Unassigned

Filed: January 30, 2001)

For: RECYCLING HYDROXYLAMINE-CONTAINING STRIPPER SOLUTION

RECEIVED

MAR 21 2001

TECH CENTER 1600/2900

CLAIM TO PRIORITY

Hon. Commissioner of Patents
and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 100 01 818.8

Filed: February 4, 2000

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967
Attorney for Applicants

RECEIVED

MAR 26 2001

TC 1700

1101 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100
HBK/mks



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



RECEIVED
MAR 21 2001
TECH CENTER 1600/2900

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 04 818.8
Anmeldetag: 04. Februar 2000
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Verfahren zum Recycling hydroxylamin-
haltiger Stripperlösungen
IPC: C 01 B 21/14

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

BASF Aktiengesellschaft

04. Februar 2000
NAE19990412 IB/RB/rg/vo

5

Verfahren zum Recycling hydroxylaminhaltiger Stripperlösungen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung hydroxylaminhaltiger Lösungen, insbesondere aus der Elektronikindustrie.

15 In der Elektronikindustrie werden zur Reinigung von Elektronikbauteilen, wie zum Beispiel Chips, wäßrige Lösungen von Hydroxylamin und Aminen verwendet. Diese Gemische enthalten ca. 10 bis 30 % Wasser, 5 bis 20 % Hydroxylamin und 50 bis 85 % Amine. Als Amin wird zum Beispiel N-Methylpyrrolidon verwendet. Die gebrauchten Lösungen sind nur schwach
20 verunreinigt. Sie ließen sich bisher nicht wieder aufarbeiten und mußten entsorgt werden. Die in den gebrauchten Lösungen enthaltenen Amine sind bakterientoxisch. Eine Einleitung in eine Kläranlage und eine biologische Aufarbeitung ist daher nicht möglich. Eine Deponierung der gebrauchten Lösungen ist nur in Fässern möglich. Das in den Lösungen enthaltene
25 Hydroxylamin und die verwendeten Amine sind gesundheitsschädliche Substanzen. Da diese Verbindungen auch korrosiv sind, müssen die Lagestellen permanent überwacht werden, um auftretende Lecks rechtzeitig zu entdecken.

Eine chemische Versetzung des Hydroxylamins und eine anschließende wäßrige
30 Aufarbeitung der Amine ist zwar möglich. Dafür müssen jedoch entsprechende Chemikalien eingesetzt werden, welche Kosten verursachen. Außerdem verläuft die Zersetzungsreaktion langsam, da das Hydroxylamin durch die Amine

stabilisiert wird. Es müssen daher lange Verweilzeiten in Kauf genommen werden, weshalb die Anlagen relativ groß dimensioniert werden müssen.

5 Eine destillative Aufarbeitung der Lösungen ist nicht möglich. Hydroxylamin ist eine thermisch labile Verbindung, die sich explosionsartig zersetzen kann. In den Lösungen wird sie durch Amine stabilisiert bzw. liegt sie in verdünnter Form vor. Bei einer Destillation wird das Wasser über Kopf abgezogen und die Amine verbleiben im Sumpf. Als Mittelsieder reichert sich das Hydroxylamin lokal in bestimmten Bereichen der Kolonne an und es werden Konzentrationen erreicht,
10 bei denen das Hydroxylamin zur Zersetzung neigt, die unter Umständen spontan und explosionsartig erfolgen kann.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufarbeitung hydroxylaminhaltiger Lösungen, insbesondere aus der Elektronikindustrie, zur
15 Verfügung zu stellen, das eine leichtere Entsorgung der Abfälle ermöglicht bzw. gegebenenfalls nach weiteren Reinigungsschritten die Rückführung der einzelnen Komponenten in den Produktionsprozess erlaubt.

Die Aufgabe wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufarbeitung
20 hydroxylaminhaltiger Lösungen, insbesondere aus der Elektronikindustrie, dadurch gelöst, daß das Hydroxylamin mit Wasserdampf aus dem Abwasser ausgetrieben wird.

Es wird eine weitgehend von Aminen befreite wäßrige Lösung von Hydroxylamin
25 erhalten, in der das Hydroxylamin wegen der fehlenden Stabilisierungswirkung der Amine wesentlich einfacher zersetzt werden kann. Die verbleibende aminhaltige wäßrige Lösung kann destillativ aufgearbeitet werden, wobei die Amine in reiner Form zurückerhalten werden können.

30 Insbesondere für eine kontinuierliche Aufarbeitung der Lösungen ist eine spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet, nach der

die Lösung in eine Rektifikationskolonne eingeleitet wird und das Hydroxylamin im Gegenstrom mit Wasserdampf ausgetrieben wird, unter Erhalt eines Kopfprodukts aus wäßrigem Hydroxylamin und einem Sumpfprodukt.

- 5 Als Kopfprodukt wird eine wäßrige Hydroxylaminlösung erhalten, die einen Wassergehalt im Bereich von 80 bis 98 Gew.-% aufweist. Im Sumpf sammelt sich eine wäßrige Lösung der Amine mit einem Amingehalt von 40 bis 70 Gew.-%. Beide Ströme können weiter verarbeitet werden und durch weitere Aufreinigungen in verkaufsfähige Produkte umgewandelt werden. Als
10 Rektifikationskolonne können alle gebräuchlichen Kolonnentypen verwendet werden. Beispiele sind gepackte Kolonnen, Glockenbodenkolonnen oder auch Kolonnen mit Einbauten.

- Um den Amingehalt der über Kopf abgezogenen wäßrigen
15 Hydroxylaminlösungen zu erniedrigen, ist nach einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens vorgesehen, daß das Kopfprodukt kondensiert und teilweise in die Rektifikationskolonne zurückgeführt wird, wobei ein Rücklaufverhältnis von $< 0,5$ gewählt wird.

- 20 Bei einem Rücklaufverhältnis von $> 0,5$ wird das Hydroxylamin wieder in den Sumpf zurückgedrückt, seine Abtrennung wird daher verhindert. Bei einem zu geringen Rücklaufverhältnis besteht die Gefahr, daß Amine aus der Vorlage geschleppt werden und das gewonnene Hydroxylamin verunreinigen.

- 25 Die Rektifikationskolonne wird unter Normaldruck bis zu einem Unterdruck von 0,1 Atmosphären betrieben. Als geeignet hat sich herausgestellt, die Rektifikationskolonne bei einem Druck von 0,2 bis 0,7 Atmosphären zu betreiben.

- Als Sumpfprodukt fällt eine wässrige Aminfraktion an, die weiter aufgearbeitet
30 werden muß. Die Menge an Sumpfprodukt lässt sich vorteilhaft dadurch verringern, daß zumindest ein Teil des Sumpfprodukts erneut verdampft wird und

die, vorzugsweise dampfförmigen Anteile in die Rektifikationskolonne zurückgeführt werden. Dadurch kann die in den Sumpf der Rektifikationskolonne zugegebene Wassermenge stark verringert werden.

- 5 Ferner muß bei einer solchen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens das Wasser nicht notwendiger Weise als Dampf zugeführt werden. Das Wasser kann, zumindest teilweise, in flüssiger Phase der Rektifikationskolonne zugeführt werden, vorzugsweise in den Sumpf der Rektifikationskolonne eingeleitet werden.

10

Auf diese Weise kann als Sumpf eine wässrige Lösung mit einem Amingehalt von ca. 70 bis 98 Gew.-% erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand einer Zeichnung näher erläutert.

15

Dabei zeigt:

Figur 1: eine erste Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

20

Figur 2: eine zweite Ausführungsform einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1:

25

In Figur 1 ist der Versuchsaufbau für eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Es werden Lösungen aufgearbeitet wie sie als Abwasser bei der Reinigung elektronischer Bauteile anfallen. In einer Glasglockenbodenkolonne 1 mit 50 mm Durchmesser und 40 Glockenböden werden über Abwasserzuleitung 2 kontinuierlich 2 kg/h einer Abwasserlösung auf den 35. Boden eingeleitet. Die Zusammensetzung des Abwassers beträgt 27 Gew.-% Wasser, 17 Gew.-% Hydroxylamin und 56 Gew.-% Amine. Über

30

Dampfzuleitung 3 werden 4 kg/h Wasserdampf in den Sumpf der Kolonne eingeleitet. Ein Teil des Wasserdampfs freiwerdende Wärme wird als Stripedampf benötigt. Die bei der Kondensation des übrigen Teils des Wasserdampfs wird für die Zufuhr von Energie in die Kolonne genutzt. Über Ableitung 4 wird ein
5 Kopfprodukt abgenommen, das im Kondensator 5 kondensiert wird. Ein Teil des kondensierten Kopfprodukts wird über Rückleitung 6 in die Kolonne zurückgeführt. Es wird ein sehr geringes Rücklaufverhältnis von 0,01 gewählt. Als Kopfprodukt wird eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 8,6 Gew.-% Hydroxylamin erhalten, die durch Ausleitung 7 abgenommen werden kann. Im
10 Sumpf der Rektifikationskolonne 1 sammelt sich eine wäßrige Lösung der Amine an, die über Sumpfableitung 8 abgeführt wird. Als Sumpfprodukt fallen die Amine mit einem Wassergehalt von 45,5 Gew.-% an.

Beispiel 2:

15 Der in Figur 2 gezeigte Versuchsaufbau für eine zweite Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht weitgehend dem in Figur 1 gezeigten Versuchsaufbau. Zusätzlich ist ein Wärmetauscher 9 vorgesehen, mit dem ein Teil des Sumpfprodukts erneut verdampft wird. Über Rückleitung 10 werden die
20 dampfförmigen Anteile wieder in den Sumpf der Kolonne 1 zurückgeführt. Wie bei Beispiel 1 wird eine Glasglockenbodenkolonne mit 50 mm Durchmesser und 40 Glockenböden verwendet in die auf den 35. Boden kontinuierlich 2 kg/h Abwasser über Zuleitung 2 eingeleitet werden. Die über Dampfzuleitung 3 in den Sumpf der Kolonne eingeleitete Stripedampfmenge ist gegenüber Beispiel 1 auf 3
25 kg/h verringert. Zusätzlich wird über Wärmetauscher 9 Energie eingetragen. Das über Kondensator 5 und Rückleitung 6 eingestellte Rücklaufverhältnis wird wie bei Beispiel 1 auf 0,01 eingestellt. Über Ableitung 7 wird als Kopfprodukt eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt von 9 Gew.-% Hydroxylamin abgeleitet. Über Sumpfableitung 8 wird eine wäßrige Lösung der Amine erhalten, wobei die
30 Wasserkonzentration im Sumpfabzug auf 8 Gew.-% verringert ist.

- 6 -

Die in den Beispielen erhaltenen Produktströme sind gut zu verarbeiten. Die als Kopfprodukt erhaltene, wäßrige Hydroxylaminlösung kann entweder relativ einfach zersetzt werden oder aber zum Beispiel durch Destillation zu verkaufsfähiger Ware aufgearbeitet werden. Das Sumpfprodukt, wäßriges Amin, 5 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich destillativ in Wasser und Amin mit einem Wassergehalt von ca. 2 Gew.-% aufgetrennt werden. Das bei der Aufarbeitung des Amins anfallende Abwasser kann in eine Kläranlage eingeleitet werden und dort weiter aufgearbeitet werden.

BASF Aktiengesellschaft

04 Februar 2000
NAE19990412 IB/rg/vo

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufarbeitung hydroxylaminhaltiger Lösungen, insbesondere aus der Elektronikindustrie, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylamin mit Wasserdampf aus der hydroxylaminhaltigen Lösung ausgetrieben wird.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung in eine Rektifikationskolonne eingeleitet wird und das Hydroxylamin im Gegenstrom mit Wasserdampf ausgetrieben wird, unter Erhalt eines Kopfprodukts aus wäßrigem Hydroxylamin und einem Sumpfprodukt.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Kopfprodukt kondensiert und teilweise in die Rektifikationskolonne zurückgeführt wird, wobei ein Rücklaufverhältnis von kleiner 0,5 gewählt wird.
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rektifikationskolonne bei einem Druck von 0,1 bis 1,0 Atmosphären, vorzugsweise 0,8 bis 1,0 Atmosphären, betrieben wird.
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Sumpfprodukts mit einem Verdampfer erneut verdampft wird und die dampfförmigen Anteile in die Rektifikationskolonne zurückgeführt werden.
30

- 2 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, das Wasser in flüssiger Phase der Rektifikationskolonne zugeführt wird, vorzugsweise in den Sumpf der Rektifikationskolonne eingeleitet wird.

BASF Aktiengesellschaft

04 Februar 2000
NAE19990412 IB/rg/vo

5

Zusammenfassung

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung hydroxylaminhaltiger
Lösungen wie sie insbesondere in der Elektronikindustrie bei der Reinigung von
Elektronikbauteilen anfallen. Erfindungsgemäß wird das Hydroxylamin mit
Wasserdampf aus dem Abwasser ausgetrieben. Als Produkte fallen wäßriges
Hydroxylamin und eine wäßrige Lösung der Amine an. Beide Produktströme
15 lassen sich in weiteren Prozeßschritten zu verkaufsfähiger Ware aufreinigen.

(Fig. 1)

1/1

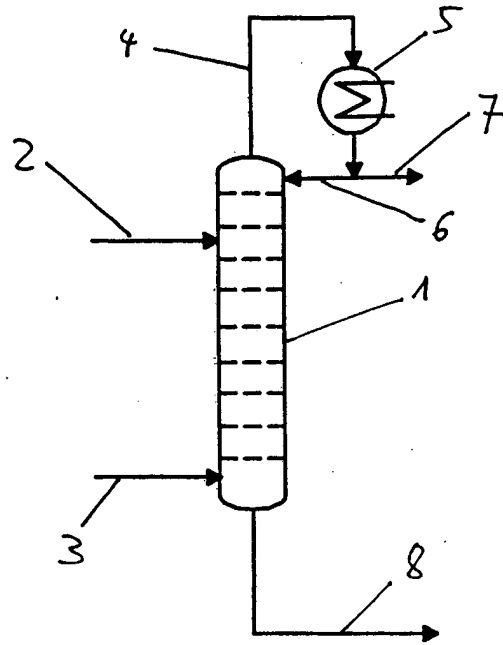


Fig.1

1/1

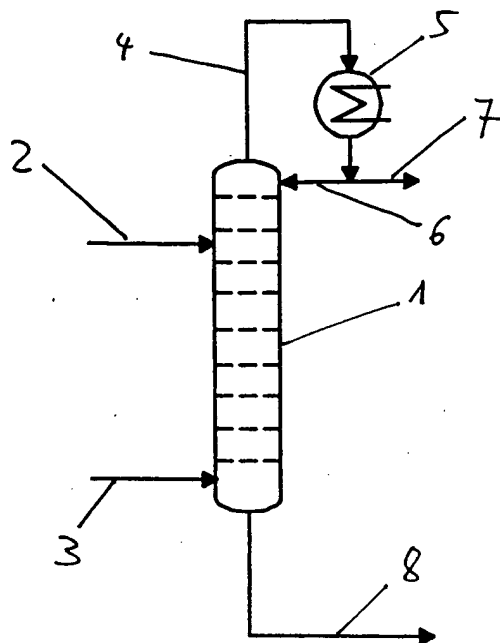


Fig.1

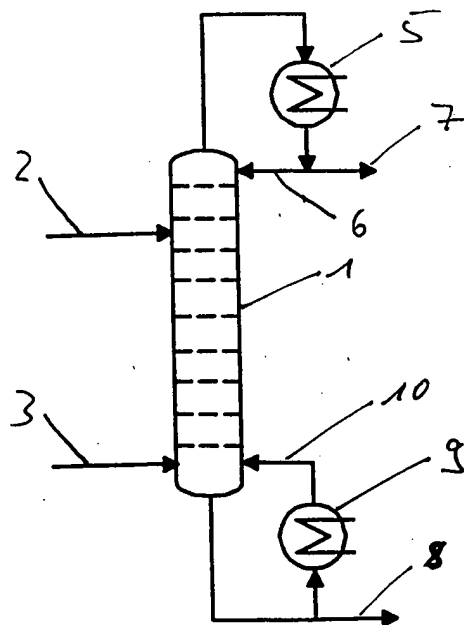


Fig.2